

22. 1. 2004 #2

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 12 FEB 2004

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 月 2 3 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 1 4 8 1 2
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 1 4 8 1 2]

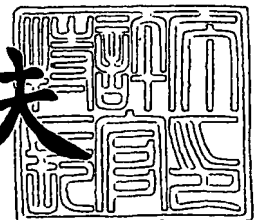
出 願 人 花 王 株 式 会 社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 9 月 1 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 7 4 3 6 1

【書類名】 特許願

【整理番号】 102K0264

【提出日】 平成15年 1月23日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C04B 24/00

【発明者】

 【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

 【氏名】 代田 協一

【発明者】

 【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

 【氏名】 下田 政朗

【発明者】

 【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

 【氏名】 谷所 美明

【発明者】

 【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

 【氏名】 森井 良和

【特許出願人】

 【識別番号】 000000918

 【氏名又は名称】 花王株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100087642

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 古谷 聡

 【電話番号】 03(3663)7808

【選任した代理人】

 【識別番号】 100076680

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 溝部 孝彦

【選任した代理人】

【識別番号】 100091845

【弁理士】

【氏名又は名称】 持田 信二

【選任した代理人】

【識別番号】 100098408

【弁理士】

【氏名又は名称】 義経 和昌

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 200747

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水硬性組成物用添加剤

【特許請求の範囲】

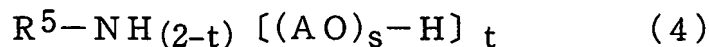
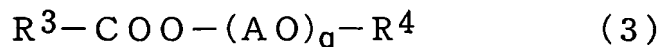
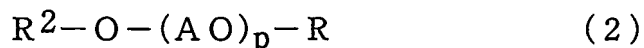
【請求項 1】 下記一般式 (1) で表されるアルキルエーテル基を有するアルキルエーテルリン酸モノエステル又はその塩 (以下、モノエステル体という) と、下記一般式 (1) で表されるアルキルエーテル基を有するアルキルエーテルリン酸ジエステル (ジエステルにはピロリン酸のジエステルを含む) 又はその塩 (以下、ジエステル体という) とを含有する水硬性組成物用添加剤であって、モノエステル体とジエステル体の重量比が、モノエステル体 / (モノエステル体 + ジエステル体) で 0.4 ~ 0.95 である水硬性組成物用添加剤。



[式中、 R^1 は炭素数 8 ~ 22 のアルキル基又はアルケニル基、AO は炭素数 2 ~ 4 のオキシアルキレン基、 n は平均付加モル数であり 1 ~ 50 の数を示す。]

【請求項 2】 更に、炭素数 8 ~ 26 のアルキル基もしくはアルケニル基又は炭素数 6 ~ 35 のアリール基と、炭素数 2 ~ 4 のオキシアルキレン基から構成され、平均付加モル数が 3 ~ 400 であるポリオキシアルキレン基とを有する非イオン性界面活性剤を含有する請求項 1 記載の水硬性組成物用添加剤。

【請求項 3】 非イオン性界面活性剤が、一般式 (2) で表される化合物、一般式 (3) で表される化合物及び一般式 (4) で表される化合物から選ばれる一種以上の化合物である請求項 2 記載の水硬性組成物用添加剤。

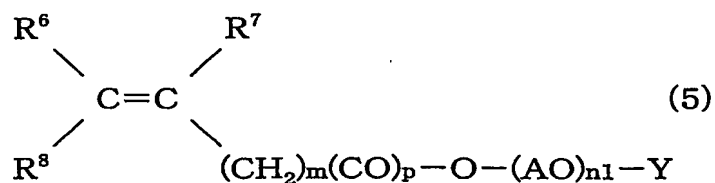


[式中、 R^2 、 R^3 及び R^5 は、それぞれ炭素数 8 ~ 26 のアルキル基もしくはアルケニル基又は炭素数 6 ~ 35 のアリール基、 R 及び R^4 は、それぞれ水素原子、炭素数 8 ~ 26 のアルキル基もしくはアルケニル基又は炭素数 6 ~ 35 のアリール基、AO は炭素数 2 ~ 4 のオキシアルキレン基、 p 、 q 及び s は、それぞれ平均付加モル数であり 3 ~ 400 の数、 t は 1 又は 2 を示す。]

【請求項 4】 更に、一般式 (5) で表される単量体由来の構成単位と、一

般式(6)で表される単量体由来の構成単位及び一般式(7)で表される単量体由来の構成単位から選ばれる一種以上の構成単位とを有する共重合体を含有する請求項1～3いずれか記載の水硬性組成物用添加剤。

【化1】



〔式中、

R^6 、 R^7 ：それぞれ水素原子又はメチル基

m ：0～2の数

R^8 ：水素原子又は $-COO(AO)_{n1}Y$

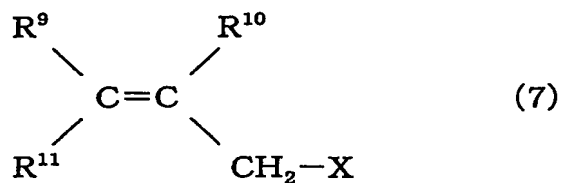
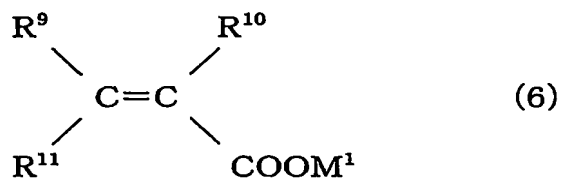
p ：0又は1の数

AO ：炭素数2～4のオキシアルキレン基又はオキシスチレン基

$n1$ ：平均付加モル数であり1～300の数

Y ：水素原子又は炭素数1～18のアルキル基もしくはアルケニル基を表す。〕

【化2】



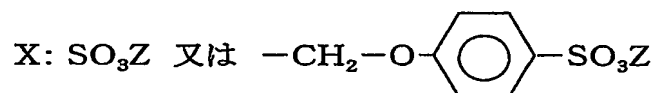
〔式中、

$R^9 \sim R^{11}$: それぞれ、水素原子、メチル基又は $(CH_2)_{m1}COOM^2$ であり、 $(CH_2)_{m1}COOM^2$ は $COOM^1$ 又は他の $(CH_2)_{m1}COOM^2$ と無水物を形成していてもよく、その場合、それらの基の M^1 、 M^2 は存在しない。

M^1 、 M^2 : それぞれ、水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基又は水酸基置換アルキルアンモニウム基

$m1$: 0～2 の数

【化3】



Z: 水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基又は水酸基置換アルキルアンモニウム基を表す。]

【請求項5】 更に、消泡剤を含有する請求項1～4いずれか記載の水硬性組成物用添加剤。

【請求項6】 請求項1～5いずれか記載の水硬性組成物用添加剤と、水硬性粉体と、水とを含有する水硬性組成物。

【請求項7】 水硬性粉体100重量部に対して、モノエステル体とジエステル体とを合計で0.01～7.5重量部含有する請求項6記載の水硬性組成物。

。

【請求項8】 請求項6又は7記載の水硬性組成物から得られた硬化体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はセメント等を含有する水硬性組成物用の添加剤に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、コンクリートの高耐久化指向が強まってきており、例えば、コンクリートに使用される単位水量を低減して高強度化することが行われており、この傾向は今後も増加するものと予測される。単位水量の低減には、減水性と流動保持性に優れるポリカルボン酸系減水剤が用いられている。しかし、単位水量の低減に伴い、フレッシュ・コンクリート粘性（以下、コンクリート粘性ともいう）が増加し、ポンプ圧送、打ち込み、型枠への充填といった作業性、施工性が低下するという問題もある。この粘性増大の問題については、ポリカルボン酸系減水剤でもまだ十分解決されておらず、よりコンクリート粘性低減効果の高い添加剤が望まれている。

【0003】

一方、水硬性組成物用添加剤として、リン酸エステル系の添加剤を用いる技術が開示されている。例えば、特許文献1には、特定のポリカルボン酸系セメント分散剤と、特定の非イオン化合物と、AE剤に用いる化合物から選ばれた1種としてポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸エステルとを使用する技術が開示されている。特許文献2には、セメント分散剤として特定構造のリン酸エステルと特定の非イオン界面活性剤との組成物が開示されている。しかし、特許文献1は、水硬性組成物に対する粘性低減効果の点では要求を完全に満たしてはならず、特許文献2の技術を用いてリン酸エステルと界面活性剤の合計の濃度を実用上要望される20重量%以上とした溶液を調製すると、当該溶液の粘性が大きくなったり、均一な溶液を得ることができなくなり、使用上扱い易い、良好な物性を有するものが望まれる。

【0004】

特許文献3には、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸エステルと特定のポリオキシアルキレン基を有する単量体を重合して得られる重合体とを含有する混和剤が開示されている。しかし、水硬性組成物に対する粘性低減効果については、更なる改善が望まれている。

【0005】

【特許文献1】

特許 2508113 号明細書

【特許文献 2】

特開平 1-219050 号公報

【特許文献 3】

特開 2002-121058 号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、水硬性組成物、特に水と水硬性粉体とのスラリーからなる水硬性組成物に対して、優れた粘性低減効果を示し、水溶液として用いた場合の作業性も良好な水硬性組成物用添加剤を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明は、下記一般式 (1) で表されるアルキルエーテル基を有するアルキルエーテルリン酸モノエステル又はその塩（以下、モノエステル体という）と、下記一般式 (1) で表されるアルキルエーテル基を有するアルキルエーテルリン酸ジエステル（ジエステルにはピロリン酸のジエステルを含む）又はその塩（以下、ジエステル体という）とを含有する水硬性組成物用添加剤であって、モノエステル体とジエステル体の重量比が、モノエステル体／（モノエステル体＋ジエステル体）で 0.4～0.95 である水硬性組成物用添加剤〔以下、モノエステル体とジエステル体を合わせて (A) 成分という〕に関する。



〔式中、 R^1 は炭素数 8～22 のアルキル基又はアルケニル基、AO は炭素数 2～4 のオキシアルキレン基、 n は平均付加モル数であり 1～50 の数を示す。〕

【0008】

また、本発明は、上記本発明の水硬性組成物用添加剤と、水硬性粉体と、水とを含有する水硬性組成物、並びに水硬性組成物から得られた硬化体に関する。

【0009】

【発明の実施の形態】

【0010】

< (A) 成分 >

本発明の水硬性組成物用添加剤に特定のアルキルエーテルリン酸エステル又はその塩を用いることで、コンクリート等の水硬性組成物に対する粘性低減効果の高い添加剤が得られる。

【0011】

(A) 成分は、上記一般式(1)で表されるアルキルエーテル基を有する。式中、 R^1 は炭素数8～22、好ましくは炭素数10～20のアルキル基又はアルケニル基であり、本発明の添加剤の溶液の粘度及び溶液均一性の観点から、アルキル基の炭素数は12～16、アルケニル基の炭素数は16～20がそれぞれ好ましい。特に好ましくはミリスチル基及びオレイル基である。また、AOは炭素数2～4のオキシアルキレン基であり、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基が挙げられ、好ましくはオキシエチレン基とオキシプロピレン基であり、ポリオキシアルキレン基中のオキシエチレン基の比率は、好ましくは50モル%以上、より好ましくは70モル%以上、特に好ましくは100モル%である。nは平均付加モル数であり1～50、粘性低減の観点から、好ましくは3～35、更に好ましくは5～20の数を示す。一般式(1)の構造は重要であり、 R^1 の炭素数や種類、nが上記範囲にあることで、水硬性組成物に対する優れた粘性低減効果が得られる。nが5未満の場合には、水硬性組成物の同一の流動性を得るために必要な添加量は多くなる傾向がある。この観点からは、nは5以上が好ましい。

【0012】

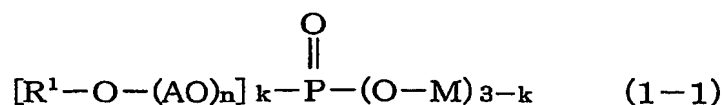
(A) 成分の塩として、例えばアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、アミン塩が挙げられ、好ましくはアルカリ金属塩、水酸基置換アルキルアミン塩であり、特に好ましくはカリウム塩、ナトリウム塩、トリエタノールアミン塩である。

【0013】

(A) 成分のモノエステル体とジエステル体は、それぞれ一般式(1-1)で表される構造のものが好ましい。

【0014】

【化 4】



【0015】

〔式中、 R^1 は炭素数8～22のアルキル基又はアルケニル基、AOは炭素数2～4のオキシアルキレン基、 n は平均付加モル数であり1～50の数を示す。 k は1又は2、 M は水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基又は水酸基置換アルキルアンモニウム基を示す。〕

【0016】

一般式(1-1)において、 k が1のときの2個の M 、 k が2のときの2個の R^1 と n は、それぞれ異なってもよい。

【0017】

(A)成分は、リン原子に結合する一般式(1)で表されるアルキルエーテル基を有するアルキルエーテルリン酸のモノエステルもしくはジエステル又はこれらの塩である。そして、モノエステル体とジエステル体(ジエステル体にはピロリン酸のジエステル体を含む)の重量比は、モノエステル体/(モノエステル体+ジエステル体)で0.4～0.95であり、本発明の添加剤に(A)成分を単独で用いる場合、好ましくは0.4～0.85、より好ましくは0.4～0.65である。また、(A)成分と後述の(B)成分とを併用する場合、モノエステル体/(モノエステル体+ジエステル体)の重量比は、好ましくは0.5～0.95、より好ましくは0.7～0.95である。モノエステル体/(モノエステル体+ジエステル体)の重量比が0.4未満では、粘性低減効果の点と添加剤の溶液の粘度及び溶液の均一性の点で好ましくない。

【0018】

また、本発明の水硬性組成物用添加剤は、(A)成分(モノエステル体とジエステル体)以外に、一般式(1)で表されるアルキルエーテル基を有するアルキルエーテルリン酸のトリエステル(以下、トリエステル体という)を含有してい

てもよい。(A)成分が上記のモノエステル体とジエステル体の比率と後述の本発明の水硬性組成物用添加剤中の含有量を満たせば、トリエステル体の比率や量は特に限定されないが、 $(\text{モノエステル体} + \text{ジエステル体}) / (\text{モノエステル体} + \text{ジエステル体} + \text{トリエステル体})$ の重量比は、好ましくは0.7以上、更に好ましくは0.8以上である。

【0019】

なお、(A)成分は、上記重量比を満たすことが重要であり、モノエステル体とジエステル体、更にトリエステル体の R^1 、AO、nは同一でも異なってもよい。

【0020】

(A)成分は、例えばアルコールにアルキレンオキサイドを付加した後、リン酸エステル化することによって得ることができる。メタノール等の沸点の低いアルコールにアルキレンオキサイドを付加する場合は、水の発生を少なくできる触媒を選択することが望ましい。あるいは、市販されているアルコールのアルキレンオキサイド付加物を原料として、リン酸エステル化反応によって得ることもできる。アルコールとして、天然アルコールや合成アルコールを使用できる。アルキレンオキサイドは炭素数2~4のものであり、エチレンオキサイド(以下、EOと表記する)、プロピレンオキサイド(以下、POと表記する)、ブチレンオキサイド(以下、BOと表記する)が挙げられ、好ましくはEO、又はEOとPOの併用が好ましく、特に好ましくはEOである。

【0021】

リン酸エステル化反応の方法としては、一般的な方法を用いることができる。例えば、無水リン酸を用いる方法の他にも、無水リン酸とリン酸水溶液、無水リン酸と水、オキシ塩化リン、ポリリン酸を用いる方法などによっても(A)成分を製造することができる。本発明において、(A)成分中のモノエステル体の比率を調整するには、上記のような製造方法において、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルとリン酸化剤の比率と反応時間を調整したり、加水分解反応をしたりする他、晶析、蒸留等の精製や、別添等により調整すればよい。

【0022】

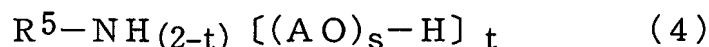
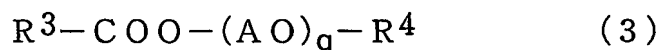
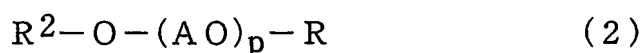
<非イオン性界面活性剤 (B)>

本発明の水硬性組成物用添加剤は、(A)成分単独で用いる場合よりも、流動性を向上させる点で、炭素数8～26のアルキル基もしくはアルケニル基又は炭素数6～35のアリール基と、炭素数2～4のオキシアルキレン基から構成され、平均付加モル数が3～400であるポリオキシアルキレン基とを有する非イオン性界面活性剤(B)〔以下、(B)成分という〕を含有することが好ましい。

(B)成分は、前記ポリオキシアルキレン基を1～2個有することが好ましい。

【0023】

(B)成分としては、一般式(2)で表される化合物、一般式(3)で表される化合物及び一般式(4)で表される化合物から選ばれる一種以上の化合物が好ましい。



〔式中、 R^2 、 R^3 及び R^5 は、それぞれ炭素数8～26のアルキル基もしくはアルケニル基又は炭素数6～35のアリール基、 R 及び R^4 は、それぞれ水素原子、炭素数8～26のアルキル基もしくはアルケニル基又は炭素数6～35のアリール基、好ましくは水素原子、 AO は炭素数2～4のオキシアルキレン基、 p 、 q 及び s は、それぞれ平均付加モル数であり3～400、好ましくは5～200、より好ましくは8～150の数、 t は1又は2を示す。 t が2のときの2個の $(AO)_s$ は異なってもよい。〕

【0024】

一般式(2)の非イオン性界面活性剤は、 R^2 の基を有するアルコールに、 EO 、 PO 及び BO から選ばれるアルキレンオキサイド、好ましくは EO 、又は EO と PO 、更に好ましくは EO を付加することにより得られる。同様に、一般式(3)、(4)の非イオン性界面活性剤は、 R^3 又は R^5 の基を有する化合物に、 EO 、 PO 及び BO から選ばれるアルキレンオキサイド、好ましくは EO 、又は EO と PO を付加することにより得られる。付加するアルキレンオキサイド中、好ましくは EO を50モル%以上、より好ましくは70モル%以上、特に好まし

くは100モル%用いる。(B)成分としては、特に一般式(2)の非イオン性界面活性剤が好ましい。

【0025】

一般式(2)～(4)において、 R^2 、 R^3 及び R^5 は、それぞれ炭素数10～22、更に14～20、特に14～18の直鎖のアルキル基又はアルケニル基が好ましく、特にオレイル基が好ましい。 R 及び R^4 は、それぞれ水素原子が好ましい。

【0026】

(B)成分としては、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルアミン、ポリオキシアルキレンアルキルエステル、ポリオキシアルキレンソルビタンアルキルエステル、ポリオキシアルキレングリセリンアルキルエステル、ポリオキシアルキレン硬化ヒマシ油等が挙げられる。また、(B)成分の特定のアルキル基、アルケニル基、アリール基の代わりに、オルガノシロキサン等の疎水基を有する化合物、例えばシリコーン系界面活性剤等を用いることもできる。

【0027】

<共重合体(C)>

本発明の水硬性組成物用添加剤は、水硬性組成物の流動性の保持性を向上する観点から、一般式(5)で表される単量体由来の構成単位と、一般式(6)で表される単量体由来の構成単位及び一般式(7)で表される単量体由来の構成単位から選ばれる一種以上の構成単位とを有する共重合体(C)〔以下、(C)成分という〕を含有することが好ましい。

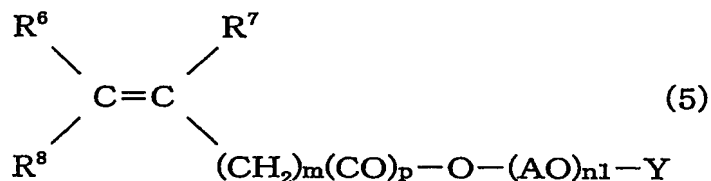
【0028】

(C)成分は、一般式(5)で表される単量体と、一般式(6)で表される単量体及び一般式(7)で表される単量体から選ばれる一種以上とを重合して得られる共重合体が挙げられる。一般式(5)で表される単量体としては、平均付加モル数1～300のオキシアルキレン基もしくはポリオキシアルキレン基を有するエチレン系不飽和カルボン酸エステルが好ましい。ここで、オキシアルキレン基はオキシスチレン基でもよく、ポリオキシアルキレン基はオキシスチレン基を

含んでもよく、ポリオキシスチレン基でもよい。一般式(5)で表される単量体、一般式(6)で表される単量体及び一般式(7)で表される単量体は、それぞれ2種以上を併用してもよい。

【0029】

【化5】



【0030】

〔式中、

R^6 、 R^7 ：それぞれ水素原子又はメチル基

m ：0～2の数

R^8 ：水素原子又は $-COO(AO)_{n1}Y$

p ：0又は1の数

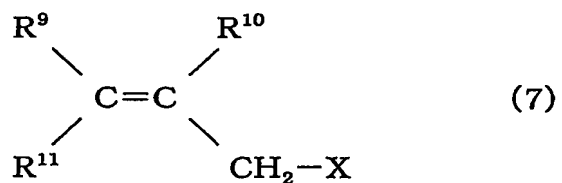
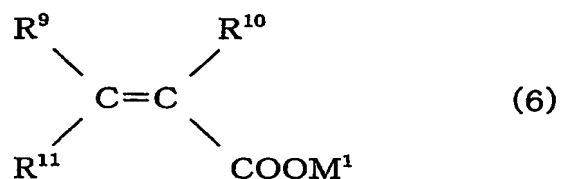
AO ：炭素数2～4のオキシアリレン基又はオキシスチレン基

$n1$ ：平均付加モル数であり1～300の数

Y ：水素原子又は炭素数1～18のアルキル基もしくはアルケニル基を表す。〕

【0031】

【化6】



【0032】

〔式中、

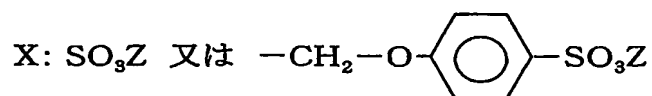
$\text{R}^9 \sim \text{R}^{11}$:それぞれ、水素原子、メチル基又は $(\text{CH}_2)_{m1}\text{COOM}^2$ であり、 $(\text{CH}_2)_{m1}\text{COOM}^2$ は COOM^1 又は他の $(\text{CH}_2)_{m1}\text{COOM}^2$ と無水物を形成していてもよく、その場合、それらの基の M^1 、 M^2 は存在しない。

M^1 、 M^2 :それぞれ、水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基又は水酸基置換アルキルアンモニウム基

$m1$: 0～2の数

【0033】

【化7】



【0034】

Z: 水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基又は水酸基置換アルキルアンモニウム基を表す。]

【0035】

一般式(5)で表される単量体としては、メトキシポリエチレングリコール、メトキシポリプロピレングリコール、メトキシポリブチレングリコール、メトキシポリスチレングリコール、エトキシポリエチレンポリプロピレングリコール等の片末端アルキル封鎖ポリアルキレングリコールと(メタ)アクリル酸、マレイン酸との(ハーフ)エステル化物や、(メタ)アリルアルコールとのエーテル化物、及び(メタ)アクリル酸、マレイン酸、(メタ)アリルアルコールへのEO、PO付加物が好ましく用いられ、R⁸は水素原子が好ましく、mは0が好ましく、pは1が好ましい。より好ましくはアルコキシ、特にメトキシポリエチレングリコールと(メタ)アクリル酸とのエステル化物である。エステル化は単量体に行ってもよいし、上述の一般式(6)の単量体及び／又は一般式(7)の単量体との共重合の後に行ってもよい。アルキレンオキサイドの平均付加モル数n₁は流動性及び流動保持性に優れることから1~300の範囲であるが、更に8~200、特に20~150の範囲が好ましい。Yは炭素数1~4のアルキル基又はアルケニル基がより好ましく、特にメチル基が好ましい。アルキレンオキサイドはEO又はEOとPOが好ましく、特にEOが好ましい。

【0036】

また、一般式(6)で表される単量体として、(メタ)アクリル酸、クロトン酸等の不飽和モノカルボン酸系単量体、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸等の不飽和ジカルボン酸系単量体、又はこれらの塩、例えばアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、アミン塩等が挙げられ、好ましくは、(メタ)アクリル酸又はこれらのアルカリ金属塩である。また、一般式(7)で表される単量体として、(メタ)アリルスルホン酸又はこれらの塩、例えばアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、アミン塩等が挙げられる。

【0037】

(C)成分の共重合体の重量平均分子量〔ゲルパーミエーションクロマトグラフィ法、ポリエチレングリコール換算、カラム：G4000PWXL + G2500PWXL(東ソー(株)製)、溶離液：0.2Mリン酸緩衝液／アセトニトリル=7/3(体積比)〕は、水硬性粉体に対する十分な流動性及び流動保持性を得るため、1000

～20万が好ましく、1.5万～10万が特に好ましい。

【0038】

(C)成分は、一般式(5)で表される単量体(5)と、一般式(6)で表される単量体(6)及び一般式(7)で表される単量体(7)とを、 $(5) / [(6) + (7)]$ のモル比が $99/1 \sim 1/99$ 、更には $60/40 \sim 1/99$ 、特に $40/60 \sim 5/95$ で用いて製造されることが好ましい。また、一般式(6)で表される単量体と一般式(7)で表される単量体のモル比 $(6) / (7)$ は $100/0 \sim 80/20$ が好ましく、 $100/0 \sim 90/10$ が好ましい。

【0039】

なお、(C)成分は、アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、スチレン、(メタ)アクリル酸アルキル(水酸基を有していてもよい炭素数1～12のもの)エステル、スチレンスルホン酸等の共重合可能な単量体を併用してもよい。これらは全単量体中50重量%以下、更に30重量%以下の比率で使用するが、0重量%が好ましい。

【0040】

(C)成分の共重合体は、公知の方法で製造することができる。例えば、特開平11-157897号公報の溶液重合法が挙げられ、水や炭素数1～4の低級アルコール中、過硫酸アンモニウム、過酸化水素等の重合開始剤存在下、必要ならば、亜硫酸ナトリウムやメルカプトエタノール等を添加し、 $50 \sim 100^{\circ}\text{C}$ で0.5～10時間反応させればよい。

【0041】

また、(C)成分の共重合体の代わりに、特開平11-139855号公報の特許請求の範囲に記載されているような、エチレン性不飽和単量体をポリエーテル化合物にグラフト重合してなる重合体を用いることもできる。

【0042】

<水硬性組成物用添加剤>

本発明の水硬性組成物用添加剤は、単位水量を低減できるので分散剤や流動化剤として、また粘性低減効果を有するので粘性低減剤等として用いることができる。

【0043】

本発明の水硬性組成物用添加剤は、水硬性粉末100重量部に対して、(A)成分が0.01～7.5重量部、更に0.05～5重量部、特に0.08～2重量部となるように用いられることが、粘性低減効果の点で好ましい。

【0044】

また、(B)成分は、水硬性粉末100重量部に対して、0.01～7.5重量部、更に0.05～5重量部、特に0.05～2重量部となるように用いられることが、粘性低減効果の点で好ましい。

【0045】

また、(C)成分は、水硬性粉末100重量部に対して、0.01～5重量部、更に0.05～2重量部、特に0.05～1重量部となるように用いられることが、流動保持効果の点で好ましい。

【0046】

また、(A)成分と(B)成分の重量比は、 $(A)/(B) = 99/1 \sim 10/90$ 、更に $80/20 \sim 30/70$ 、特に $90/10 \sim 45/55$ であることが、粘性低減効果の点で好ましい。

【0047】

また、(A)成分と(C)成分の重量比は、 $(A)/(C) = 99/1 \sim 10/90$ 、更に $90/10 \sim 30/70$ 、特に $80/20 \sim 45/55$ であることが、流動保持効果の点で好ましい。

【0048】

また、本発明の水硬性組成物用添加剤において、(A)成分と(B)成分と(C)成分との合計量〔(B)成分と(C)成分はそれぞれ0重量%でもよい〕の占める比率は、添加剤中に5～100重量%、更に10～100重量%、特に20～100重量%が好ましい。また、この合計量の比率は、添加剤の(A)成分と(B)成分と(C)成分とこれら以外の成分の合計中に50～100重量%、更に70～100重量%、特に80～100重量%が好ましい。

【0049】

本発明の水硬性組成物用添加剤は、溶液として用いることが作業性の点で好ま

しい。溶媒として水や有機溶剤を用いることができ、水を溶媒とする水溶液として用いることが安全性の点で好ましく、(A)成分と(B)成分と(C)成分の合計(以下、有効分ともいう)の濃度を20重量%以上とした水溶液が、20℃で均一な外観を呈することが好ましい。また、当該水溶液の20℃における粘度が500 mPa・s以下であることが好ましく、更に400 mPa・s以下、更に1~400 mPa・s、更に200 mPa・s以下、更に1~200 mPa・sとなることが、作業性の点で好ましい。

【0050】

本発明の水硬性組成物用添加剤には、他の成分、例えば(A)成分、(B)成分、(C)成分以外の構造を有する分散剤を併用してもよい。該分散剤とは一般にコンクリート用混和剤として使用されているものであればよいが、グルコン酸ナトリウム等のオキシカルボン酸もしくはその塩、ナフタレンスルホン酸塩ホルムアルデヒド縮合物、メラミンスルホン酸塩ホルムアルデヒド縮合物、ポリカルボン酸もしくはそのエステルもしくはその塩、精製リグニンスルホン酸もしくはその塩、ポリスチレンスルホン酸塩、フェノール骨格を有するセメント分散剤(例えば、フェノールスルホン酸と共重合可能な他の単量体とのホルムアルデヒド共縮合物)、アニリンスルホン酸を主成分とするセメント分散剤(例えば、アニリンスルホン酸と共縮合可能な他の単量体とのホルムアルデヒド共縮合物)など、従来減水剤と称されるものが好ましく使用される。

【0051】

また、本発明の水硬性組成物用添加剤は公知の添加剤(材)と併用することができる。一例を挙げれば、AE剤、流動化剤、遅延剤、早強剤、促進剤、起泡剤、保水剤、増粘剤、防水剤、消泡剤、収縮低減剤、水溶性高分子、界面活性剤各種等や珪石粉末、高炉スラグ、フライアッシュ、シリカフューム等が挙げられる。なかでも、消泡剤を含有することが好ましい。消泡剤〔(B)成分を除く〕としては、(1)メタノール、エタノール等の低級アルコール系、(2)ジメチルシリコンオイル、フルオロシリコンオイル等のシリコン系、(3)鉱物油と界面活性剤の配合品等の鉱物油系、(4)リン酸トリブチル等のトリアルキルリン酸エステル系、(5)オレイン酸、ソルビタンオレイン酸モノエステル、ポ

リエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール／ポリプロピレングリコール脂肪酸エステル等の脂肪酸又は脂肪酸エステル系、(6) ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール／ポリプロピレングリコールアルキルエーテル等のポリオキシアルキレン系が挙げられる。好ましくは、脂肪酸又は脂肪酸エステル系消泡剤、シリコーン系消泡剤、ポリオキシアルキレン系消泡剤及びトリアルキルリン酸エステル系消泡剤から選ばれる1種以上の消泡剤である。消泡剤の添加量は、水硬性組成物の用途により要求される空気量の範囲が異なるが、水硬性組成物の強度や凍結融解抵抗性の観点から、本発明の添加剤中の(A)成分と(B)成分と(C)成分の合計量100重量部に対し0.01～10重量部が好ましく、0.05～5重量部が更に好ましく、0.1～3重量部が特に好ましい。

【0052】

<水硬性組成物>

本発明は、上記本発明の水硬性組成物用添加剤と、水硬性粉体と、水とを含有する水硬性組成物に関する。

【0053】

本発明の水硬性組成物においては、水硬性粉体100重量部に対して、(A)成分を0.01～7.5重量部、更に0.05～5重量部含有することが好ましい。また、本発明の水硬性組成物においては、水硬性粉体100重量部に対して、(A)成分と(B)成分と(C)成分の合計量を0.01～10重量部、更に0.01～7.5重量部、特に0.05～3重量部含有することが好ましい。

【0054】

本発明の水硬性組成物用添加剤は土木、建築、二次製品等のセメント類の水硬性組成物に使用するもので、特に限定されるものではない。本発明の添加剤が良好に機能する水硬性組成物は、水、セメント、骨材を含有する、ペースト、モルタル又はコンクリートである。

【0055】

セメントとして、普通ポルトランドセメント、早強ポルトランドセメント、超早強ポルトランドセメント、エコセメント(例えばJIS R5214等)が挙

げられる。本発明の水硬性組成物には、セメント以外の水硬性粉体として、高炉スラグ、フライアッシュ、シリカヒューム等が含まれてよく、また、非水硬性の石灰石微粉末等が含まれていてよい。セメントと混合されたシリカヒュームセメントや高炉セメントを用いてもよい。

【0056】

また、本発明の水硬性組成物は骨材を含有してもよい。骨材として細骨材や粗骨材等が挙げられ、細骨材は山砂、陸砂、川砂、砕砂が好ましく、粗骨材は山砂利、陸砂利、川砂利、碎石が好ましい。用途によっては、軽量骨材を使用してもよい。なお、骨材の用語は、「コンクリート総覧」（1998年6月10日、技術書院発行）による。

【0057】

水硬性組成物の水／水硬性粉体比（重量比）（ W/P ）は、60%以下、更に5～55%、より更に5～50%、特に5～40%、更に5～35%であってもよい。 W/P の値が小さいほど、本発明の水硬性組成物が有する低い粘性特性が顕著になる。

【0058】

本発明の添加剤の水硬性粉体等への吸着、分散、流動機構は、現在のところ明らかではないが、次の通りであると推察される。（A）成分のうち、水硬性粉体等に対する吸着力が強いモノエステル体は、そのリン酸基でセメント等の水硬性粉体等の表面に吸着し、外側にアルキル基又はアルケニル基を向けた内層を形成し、表面を疎水化する。その表面の疎水部に、水硬性粉体等に対する吸着力の弱いジエステル体や吸着力のほとんどない（B）成分の疎水基（アルキル基又はアルケニル基等）が配列（挿入）された外層を形成し、外に向けた親水部で水硬性粉体を分散すると考えられる。つまり、吸着2重層の形成による分散と考えられる。（B）成分の両末端が疎水基の化合物は、U字型のコンフォメーションをとり、親水部を外に向けると考えられる。これら2重層の形成は、内層、外層と順番に起こるというよりも、同時に起こるものと予想される。更に（C）成分を併用する場合、（A）成分と（B）成分の水硬性粉体等への吸着速度は（C）成分に比べて速く、（C）成分は後から吸着する。まず、（A）成分〔更には（B）

成分] が、水硬性組成物の混練直後から水硬性粉体等を細かく分散し、低い粘性特性を発揮する。そして、時間が経過すると水硬性粉体等は水和によって比表面積が増加するので、流動性の低下が起こるところ、(C) 成分が徐々に水硬性粉体等に吸着することで、流動保持性を発揮すると考えられる。

【0059】

<硬化体>

上記本発明の水硬性組成物から得られる硬化体としては、構造物やコンクリート製品が挙げられ、構造物として、例えば、鉄筋コンクリート、鉄骨鉄筋コンクリート造建築物の柱、梁、床板、耐力壁等の主要部や、道路、橋梁、橋脚、桁、トンネル、水路、ダム、下水道、防波堤、擁壁等、土木構造物が挙げられる。コンクリート製品として、例えば、カルバート、側溝、セグメント等の振動成形製品やポール、パイル、ヒューム管等の遠心成形製品が挙げられる。

【0060】

【発明の効果】

本発明によれば、水硬性組成物、特に水と水硬性粉体とのスラリーからなる水硬性組成物に対して、極めて優れた粘性低減効果を示す水硬性組成物用添加剤が得られる。また、本発明の添加剤は、添加剤中の有効分濃度が20重量%以上の水溶液とした場合でも、均一で粘度の低いものとなるため、作業性も格段に向上する。

【0061】

【実施例】

以下において、各成分の製造例で、単に%と記載するものは重量%を意味する。

【0062】

<(A) 成分>

実施例及び比較例に用いた(A)成分は表1の通りであり、それらは以下の製造例A-1～A-3に準じて製造した。なお、表1中の原料アルコールの商品名は以下のものを表す。

・ソフタノール70：株式会社日本触媒製、第2級アルコール（炭素数12～1

4) のEO付加物 (平均付加モル数7)

・ファインオキシコール 180N: 日産化学工業株式会社製、多分岐鎖合成アルコール (炭素数18)

【0063】

なお、表1中のモノエステル体比率は、以下の方法で算出したものである。

(モノエステル体比率の計算方法)

加水分解反応前後の反応生成物のそれぞれ酸価1、酸価2、酸価3を測定し、これらの値より、計算により求めた。酸価は、電位差自動滴定装置 (京都電子工業) を使用し、多段階滴定によって測定した。リン酸モノエステルは酸価1と酸価2を、リン酸ジエステルは酸価1のみを、ピロリン酸ジエステルは酸価1のみを、ピロリン酸は酸価1と酸価2を、リン酸は酸価1と酸価2と酸価3をもつ。加水分解反応によって、ピロリン酸ジエステルはリン酸モノエステル2つに、ピロリン酸はリン酸2つに分解される。

【0064】

加水分解反応前後で、酸価1は変化しないので、加水分解反応後の酸価1が加水分解反応前の酸価1と等しくなるように、加水分解反応後の酸価2と酸価3の値を比例計算により補正した。加水分解反応前の酸価1、酸価2、酸価3をそれぞれ、k、m、n、加水分解反応後の酸価2、酸価3をp、qとした。リン酸モノエステル体モル量、リン酸ジエステル体 (ピロ体を含まない、本計算中で以下同様) モル量およびピロリン酸ジエステル体モル量は次式で得られる。

$$\text{リン酸モノエステル体モル量 (mol)} = (-k+m+p-q)/56108$$

$$\text{リン酸ジエステル体モル量 (mol)} = (2k-p)/56108$$

$$\text{ピロリン酸ジエステル体モル量 (mol)} = (-0.5m+0.5p)/56108$$

【0065】

一方、原料であるポリオキシアルキレンアルキルエーテルの水酸基価より、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルの分子量 (56108/水酸基価) が求められ、それをMとすると、リン酸モノエステル体、リン酸ジエステル体およびピロリン酸ジエステル体の分子量 (それぞれMw1、Mw2、Mw3とする) は次式で得られる。

リン酸モノエステル体分子量; $Mw1 = M + 80.0$

リン酸ジエステル体分子量; $Mw2 = 2M + 62.0$

ピロリン酸ジエステル体分子量; $Mw3 = 2M + 141.9$

【0066】

モノエステル体比率は次式で求めた。

モノエステル体比率 = (リン酸モノエステル体モル量) $\times Mw1$ / [(リン酸モノエステル体モル量) $\times Mw1$ + (リン酸ジエステル体モル量) $\times Mw2$ + (ピロリン酸モノエステル体モル量) $\times Mw3$]

ここで、酸価および水酸基価の単位は、mgKOH/gである。

【0067】

(1) 製造例 A-1

攪拌機付き反応容器に、オレイルアルコールのEO付加物（平均付加モル数4、水酸基価119.1）380g（0.81モル）を仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気とした。約80℃まで加熱し、減圧下で含有水分を除去した。常圧、約40℃に戻した後、市販無水リン酸（純度98%）を40.5g（0.28モル）添加した。無水リン酸の添加は3回に分けて行った。添加後、液温度を65～75℃に調整し、約6時間熟成を行った。

【0068】

反応生成物の酸価1を測定し、酸価1に対して中和度が0.5から1.0であって、且つ濃度が20重量%となるように、水道水と48%-水酸化カリウム水溶液で調整し、表1中の(A)成分a-12を得た。中和前の熟成を約24時間行った以外はこの方法に準じてa-14を製造した。

【0069】

また、a-1及びa-5をこの方法に準じて製造したが、無水リン酸の添加後の熟成を行った後、16.2gの水道水を添加し、液温度を約80℃に調整し、更に約2時間加水分解反応させた。

【0070】

(2) 製造例 A-2

攪拌機付き反応容器に、ミリスチルアルコールのEO付加物（平均付加モル数

10) (水酸基価 85.0) 300 g (0.45 モル) を仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気とした。約 80℃ まで加熱し、減圧下で含有水分を除去した。常圧、約 60℃ にした後、リン酸 (純度 85%) を 9.61 g (0.08 モル) 滴下する。完全に均一状態になった後、市販無水リン酸 (純度 98%) を 26.8 g (0.18 モル) 添加した。無水リン酸の添加は 3 回に分けて行った。添加後、液温度を 65~75℃ に調整し、約 6 時間熟成を行った。16.8 g の水道水を添加し、液温度を約 80℃ に調整し、更に約 2 時間反応させた。

【0071】

反応生成物の酸価 1 を測定し、酸価 1 に対して中和度が 0.5 から 1.0 であって、且つ濃度が 20 重量% となるように、水道水と 48%-水酸化カリウム水溶液で調整し、表 1 中の (A) 成分 a-3 を得た。また、a-2、a-4、a-6、a-8、a-9、a-10 及び a-13 を、この方法に準じて製造した。リン酸 (純度 85%) を滴下後、液が均一になりにくいときは液温度を約 80℃ にして攪拌した。

【0072】

(3) 製造例 A-3

攪拌機付き反応容器に、オキシ塩化リン 38.7 g (0.25 モル) とテトラヒドロフラン (THF) 500 g を仕込み、よく攪拌した。ドライアイス-イソプロピルアルコール浴を使用し、液温度が -30℃ 以下となるようにし、攪拌した。オレイルアルコールの EO 付加物 (平均付加モル数 9) (水酸基価 85.8) 150 g (0.23 モル) とトリエチルアミン 23.2 g (0.23 モル) を THF 400 g に溶解した液を、前述の液に滴下した。このとき、液温度が -30℃ 以下となるように滴下量をコントロールした。反応が進み、液粘度が大きくなりすぎたので、THF を更に 500 g 追加した。滴下終了後、約 1 時間後、氷浴に変更し、約 0℃ で約 0.5 時間熟成した。

【0073】

反応液中の不溶物を吸引口過で除去した。ろ液を攪拌機付き反応容器に移し、蒸留水 35 g を加え、約 40℃ で約 1 時間加水分解反応を行う。エバポレーターでトッピングし、THF を除去した。

【0074】

反応生成物の酸価1を測定し、酸価1に対して中和度が1.0であって、且つ濃度が20重量%となるように、水道水と48%-水酸化ナトリウム水溶液又は48%水酸化カリウム水溶液で調整し、表1中の(A)成分a-7を得た。

【0075】

また、a-11をこの方法に準じて製造したが、オキシ塩化リン16.8g(0.11モル)とテトラヒドロフラン(THF)500gの混合液の液温度が-10℃となるようにし、攪拌し、オレイルアルコールのEO付加物とトリエチルアミンをTHFに溶解した液を、前述の液に滴下したときに、液温度が-10~0℃となるように滴下量をコントロールし、滴下終了後、約4時間後、氷浴に変更し、約0℃で約12時間熟成した。

【0076】

<(B)成分>

実施例及び比較例に用いた(B)成分は表2の通りであり、一般的な非イオン性界面活性剤の製造方法によって得ることができる。製造例B-1にポリオキシアルキレンアルキルエーテル〔ミリスチルアルコールEO(平均付加モル数16)付加物〕の製造方法を示す。

【0077】

(1) 製造例B-1

ミリスチルアルコール214gと水酸化カリウム0.84gを圧力容器(3リットル)に仕込み、攪拌し、減圧した後、窒素置換をした。110℃まで昇温した後、0.00267MPaで30分間脱水した。155℃まで昇温し、0.02MPaからEOを709.8g反応させた。30分間熟成を行った。80℃まで冷却し、0.00133MPaで15分間脱気した。同温(80℃)で酢酸0.90gを添加し、中和を行い、b-2を得た。

【0078】

<(C)成分>

実施例及び比較例に用いた(C)成分は表3の通りであり、それらは以下の製造例C-1~C-3に準じて製造した。

【0079】

(1) 製造例 C-1

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び環流冷却器を備えたガラス製反応容器に、水 366 重量部を仕込み、窒素置換を行った。続いて窒素雰囲気下で 80℃まで昇温した後、メタノール EO（平均付加モル数 120）付加物・メタクリル酸モノエステルの 60%水溶液 898 重量部及びメタクリル酸 34.4 重量部を混合した液と、5%-2-メルカプトエタノール水溶液 62.3 重量部と、5%-過硫酸アンモニウム水溶液 68.4 重量部の 3 液を同時に滴下し、3 液とも 90 分かけて滴下を終了させた。次に同温で 1 時間熟成した後、5%-過硫酸アンモニウム水溶液 22.8 重量部を 30 分かけて滴下し、滴下後同温で 2 時間熟成させた。更に、48%-水酸化ナトリウム水溶液 23.3 重量部を加えて中和した後、35%-過酸化水素水 8.0 重量部を添加し、90℃まで昇温し、同温にて 1 時間保持した後、冷却し重量平均分子量 53,000 の共重合体（ナトリウム塩、中和度 70%）c-1 を得た。

【0080】

(2) 製造例 C-2

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び環流冷却器を備えたガラス製反応容器に、水 70 モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気下で 75℃まで昇温した、メタノール EO（平均付加モル数 120）付加物・メタクリル酸モノエステル 0.1 モルとアクリル酸メチル 0.7 モルとメタクリル酸 0.2 モルとを混合溶解したものと、20%-過硫酸アンモニウム水溶液 0.05 モル（有効分換算、以下、本製造例の水溶液について同様）と、20%-2-メルカプトエタノール水溶液 0.1 モルとの 3 者と一緒に 2 時間かけて滴下した。次に 20%-過硫酸アンモニウム水溶液 0.02 モルを 30 分かけて滴下し、1 時間同温度（75℃）で熟成した。熟成後 95℃に昇温して 35%-過酸化水素水 0.2 モルを 30 分かけて滴下し、2 時間同温（95℃）で熟成後、48%-水酸化ナトリウム水溶液 0.07 モルを添加し、重量平均分子量 40,000 の共重合体 c-2 を得た。

【0081】

(3) 製造例 C-3

特開 2001-180998 号公報の実施例 8 に準じて共重合体 c-3 を得た。但し、該公報における単量体 (A-IV) に代えて、メタノール EO (平均付加モル数 120) 付加物・メタクリル酸モノエステルを使用した。

【0082】

実施例 1

表 1 の (A) 成分を用いて表 4 に示す添加剤を調製し、以下のモルタル配合に対する性能評価を以下の試験方法により行った。(A) 成分は、モルタルフロー 180 ± 30 mm を目標値として添加した。結果を表 4 に示す。

【0083】

(1) モルタル配合

セメント：1100 g (太平洋セメント株式会社製普通ポルトランドセメントと住友大阪セメント株式会社製普通ポルトランドセメントの 1:1 混合物、比重 3.16)

水道水：440 g (添加剤及び消泡剤を含む)

砂：1925 g (千葉県君津産陸砂、表乾比重 2.63)

【0084】

(2) 評価項目

(2-1) モルタル流動性

JIS R 5201 に規定されるモルタルミキサーを使用して、上記配合成分を混練 (63 rpm、90 秒) し、モルタルを調製し、モルタルフローを測定してモルタル流動性の指標とした。モルタルフローは、JIS R 5201 に記載のフローコーン (上径 70 mm × 下径 100 mm × 高さ 60 mm) を使用して測定した。

【0085】

(2-2) モルタル粘性

上記 (2-1) で得られるモルタルを用い、ロート型装置 (上部内径 100 mm × 下部内径 14 mm × 長さ 328 mm) でモルタルの流下時間 (秒) を測定し、モルタル粘性の指標とした。すなわち、上記条件で混練後のモルタルを、ステ

ステンレス鋼 (SUS 304) を加工して作製した図 1 の形状の装置に、下部排出口 2 を閉じた状態で充填し上部投入開口 1 の面で擦り切った後、下部排出口 2 を開口してモルタルを自然流下させ、上部投入開口 1 から目視で観察したときにモルタルの少なくとも一部に孔が確認されるまでの時間 (流下時間: 秒) を測定し、粘性の尺度とした。流下時間が短いほどモルタルの粘性が低い。

【0086】

(2-3) 水溶液の物性

添加剤の水溶液 [添加剤の (A) 成分と (B) 成分と (C) 成分の合計量の濃度が 20 重量%となる水溶液] の状態を、調製後 20℃で 24 時間静置後、目視で観察した。溶液が均一である場合は、20℃における粘度を、Programmable viscometer DVII+ (Brookfield 社製) を使用して測定した。水溶液が均一でかつ粘度が 500 mPa・s 以内の場合は○、水溶液が不均一又は水溶液粘度が 500 mPa・s を超える場合は×とした。

【0087】

実施例 2

表 1 の (A) 成分と表 2 の (B) 成分を用いて表 5 に示す添加剤を調製し、実施例 1 と同様にモルタルに対する性能評価を行った。結果を表 5 に示す。

【0088】

実施例 3

表 1 の (A) 成分、表 2 の (B) 成分、及び表 3 の (C) 成分を用いて表 6 に示す添加剤を調製し、実施例 1 と同様にモルタルに対する性能評価を行った。結果を表 6 に示す。ただし、モルタル流動性は、混練条件 63 rpm、3 分で初期モルタルフロー [接水 (水を加えてから) の約 3 分 30 秒後に相当] を測定し、接水 30 分後、60 分後、90 分後に、再度混練 (63 rpm、10 秒) し、それぞれのモルタルフローを測定し、流動保持性の指標とした。また、モルタル粘性も、初期モルタルフロー測定のために混練 (63 rpm、3 分) して得たモルタルを用いて測定した。

【0089】

【表 1】

記号	モノエステル体 比率*1	原料化合物*2	製造例
a-1	0.42	デシルアルコールEO(3)付加物	A-1
a-2	0.80	ソフタノール70	A-2
a-3	0.78	ミリスチルアルコールEO(10)付加物	A-2
a-4	0.83	ミリスチルアルコールEO(20)付加物	A-2
a-5	0.51	オレイルアルコールEO(9)付加物	A-1
a-6	0.72	オレイルアルコールEO(9)付加物	A-2
a-7	1.0	オレイルアルコールEO(9)付加物	A-3
a-8	0.80	オレイルアルコールEO(15)付加物	A-2
a-9	0.83	オレイルアルコールEO(20)付加物	A-2
a-10	0.75	ファインオキシコール180Nの EO(10)付加物	A-2
a-11	0.10	オレイルアルコールEO(9)付加物	A-3
a-12	0.29	オレイルアルコールEO(4)付加物	A-1
a-13	0.78	オレイルアルコールEO(16)付加物	A-2
a-14	0.42	メタノールEO(9)付加物	A-1

*1 モノエステル体 / (モノエステル体 + ジエステル体) 重量比

*2 原料化合物の()内の数字は平均付加モル数(以下同様)

【0090】

【表 2】

記号	化合物
b-1	ミリスチルアルコールEO(8)付加物
b-2	ミリスチルアルコールEO(16)付加物
b-3	ミリスチルアルコールEO(40)付加物
b-4	ミリスチルアルコールEO(60)付加物
b-5	ミリスチルアルコールEO(80)付加物
b-6	ミリスチルアルコールEO(100)付加物
b-7	オレイルアルコールEO(9)付加物
b-8	オレイルアルコールEO(20)付加物
b-9	オレイルアルコールEO(60)付加物
b-10	モノステアリン酸EO(45)エステル
b-11	ステアリルアミンEO(45)付加物
b-12	牛脂組成アルキルアミンEO(100)付加物
b-13	牛脂組成アルキルアミンEO(400)付加物
b-14	硬化ヒマシ油EO(80)付加物
b-15	ソルビトールテトラオレートEO(60)付加物
b-16	スチレン化フェノールEO(64)付加物
b-17	ソルビタンモノオレートEO(20)付加物
b-18	ラウリルアルコールEO(5)PO(4.5)EO(5)付加物 (ブロック、EO69モル%)
b-19	ベヘニルアルコールEO(50)付加物
b-20	混合(ステアリル/パルミチル=88/12、重量比)アルコール EO(300)付加物
b-21	混合(ステアリル/パルミチル=88/12、重量比)アルコール EO(300)PO(70)付加物(ブロック、EO85モル%)

【0091】

【表 3】

記号	共重合体	Mw	製造例
c-1	メタノールEO(120)・メタクリル酸モノエステル/メタクリル酸 (20/80) 共重合体Na塩	53000	C-1
c-2	メタノールEO(120)・メタクリル酸モノエステル/アクリル酸メチル/ メタクリル酸 (10/70/20) 共重合体Na塩	40000	C-2
c-3	メタノールEO(120)・メタクリル酸モノエステル/メタノールEO(9)・ メタクリル酸モノエステル/メタクリル酸 (6/49/45) 共重合体Na塩	67000	C-3
c-4	メタノールEO(18)・メタクリル酸モノエステル/メタクリル酸 (37/63) 共重合体Na塩	25000	C-1
c-5	マリアリムAKM-60F[日本油脂株式会社製、ポリオキシエチレン モノアリルモノメチルエーテル/無水マレイン酸/スチレン共重合体]	24000	— (市販品)

*単量体比率はモル比

【 0 0 9 2 】

【表 4】

		(A) 成分		モルタルフロー (mm)	流下時間 (秒)	水溶液 の状態
		種類	添加量 (重量%)			
実施例	1-1	a-1	0.90	184	10.2	○
	1-2	a-4	0.45	172	14.8	○
	1-3	a-5	0.85	194	13.9	○
	1-4	a-5/a-6=1/1 (重量比)	1.00	185	16.7	○
	1-5	a-8	0.50	179	15.5	○
	1-6	a-9	0.35	175	14.7	○
	1-7	a-10	0.67	176	16.0	○
比較例	1-1	c-4	0.12	164	23.2	○
	1-2	c-4	0.13	185	18.8	○
	1-3	c-4	0.14	204	17.2	○
	1-4	a-7	2.00	103	測定不能	○
	1-5	a-11	1.00	110	測定不能	×
	1-6	a-12	—	—	—	×

【0093】

なお、表 4 の結果のうち、流下時間とモルタルフローの関係をグラフ化したものを図 2 に示した。

【0094】

【表 5】

		(A)成分	(B)成分	(A)/(B) 重量比	(A)+(B) 添加量 (重量%)	モルタルフロー (mm)	流下時間 (秒)	水溶液 の状態
実 施 例	2-1	a-2	b-7	1/1	1.00	192	15.1	○
	2-2	a-3	b-3	1/1	0.37	203	12.7	○
	2-3	a-3	b-7	1/1	0.44	180	14.2	○
	2-4	a-3	b-10	1/1	0.37	211	13.3	○
	2-5	a-3	b-11	1/1	0.44	170	14.2	○
	2-6	a-3	b-11	1/1.6	0.485	156	18.5	○
	2-7	a-3	b-13	1/1	0.54	168	15.5	○
	2-8	a-3	b-14	1/1	0.37	201	13.4	○
	2-9	a-3	b-15	1/1.6	0.485	167	17.8	○
	2-10	a-3	b-16	1/1	0.44	206	12.5	○
	2-11	a-3	b-17	1/1	0.48	182	15.0	○
	2-12	a-4	b-3	1/1	0.59	170	16.6	○
	2-13	a-6	b-1	1/1	0.54	189	12.5	○
	2-14	a-6	b-2	1/1	0.46	181	13.6	○
	2-15	a-6	b-3	1/1	0.70	193	13.8	○
	2-16	a-6	b-3	1/1	0.42	186	14.2	○
	2-17	a-6	b-3	1/1	0.40	199	13.6	○
	2-18	a-6	b-3	1/1	0.64	177	16.9	○
	2-19	a-6	b-4	1/1	0.37	193	13.7	○
	2-20	a-6	b-5	1/1	0.36	195	13.5	○
	2-21	a-6	b-6	1/1	0.50	185	13.4	○
	2-22	a-6	b-7	1/1	0.40	191	11.7	○
	2-23	a-6	b-18	1/1	0.64	163	14.6	○
	2-24	a-9	b-3	1/1	0.44	186	13.6	○
	2-25	a-5	b-4	1/1	0.44	189	16.2	○
	2-26	a-6	b-4	1/1	0.36	201	13.4	○
	2-27	a-6	b-19	1/1	0.28	212	13.3	○
	2-28	a-6	b-20	1/1	0.32	174	18.2	○
	2-29	a-6	b-21	1/1	0.40	174	15.8	○
比 較 例	2-1	(c-4)	—	—	0.12	164	23.2	○
	2-2	(c-4)	—	—	0.13	185	18.8	○
	2-3	(c-4)	—	—	0.14	204	17.2	○
	2-4	a-11	b-1	1/1	1.00	114	測定不能	×

【0095】

なお、表5の結果のうち、流下時間とモルタルフローの関係（一部を除く）を

グラフ化したものを図3に示した。

【0096】

【表6】

	添加剤							モルタルフロー(mm)	流下時間 (秒)	水溶液 の状態				
	組成 (上段は種類、下段は重量部)													
	添加量 (重量%)	初期	30分後	60分後	90分後									
実施例	3-1	a-3 45	b-8 10	c-1 35	c-2 10	—	—	0.22	183	182	197	174	13.0	○
	3-2	a-3 45	b-8 10	c-1 20	c-5 15	c-2 10	—	0.24	178	185	221	208	13.4	○
	3-3	a-9 45	b-8 10	c-1 35	c-2 10	—	—	0.22	183	189	190	171	14.8	○
	3-4	a-3 30	b-9 7	c-1 30	c-3 13	c-2 10	d-1* 10	0.2	173	183	194	174	17.5	○
	3-5	a-9 45	b-8 10	c-5 35	c-2 10	—	—	0.25	164	163	184	188	14.9	○
	3-6	a-13 58	c-1 35	c-3 6	c-2 1	—	—	0.44	176	167	163	173	13.4	○
比較例	3-1	マイティ3000S(花王株式会社製)							174	177	176	167	21.2	○
	3-2	マイティ3000S(花王株式会社製)							181	187	203	195	19.6	○
	3-3	a-14 54	c-1 10	c-3 10	c-2 8	c-4 18	—	0.30	176	167	163	173	19.4	○

*d-1:サッカロースの20重量%水溶液

【0097】

表4、5、6中の添加量は、(A)成分と(B)成分と(C)成分の合計量の対セメント重量%である。また、表4、5、6では、混入する空気量によるモルタルフローへの影響を避けるために、消泡剤として、脂肪酸エステル系消泡剤フォームレックス797(日華化学株式会社製)とシリコーン系消泡剤アンチフォーム013B(ダウ・コーニング・アジア製;ポリオルガノシロキサン系)を、空気量が10体積%以下になるように、それぞれ0.5~1.0重量%(対セメント重量%)の範囲で添加した。

【図面の簡単な説明】

【図1】

実施例で流下時間の測定に用いた装置を示す概略図

【図2】

表4の結果中、流下時間のとモルタルフローの関係を示すグラフ

【図3】

表5の結果中、流下時間とモルタルフローの関係を示すグラフ

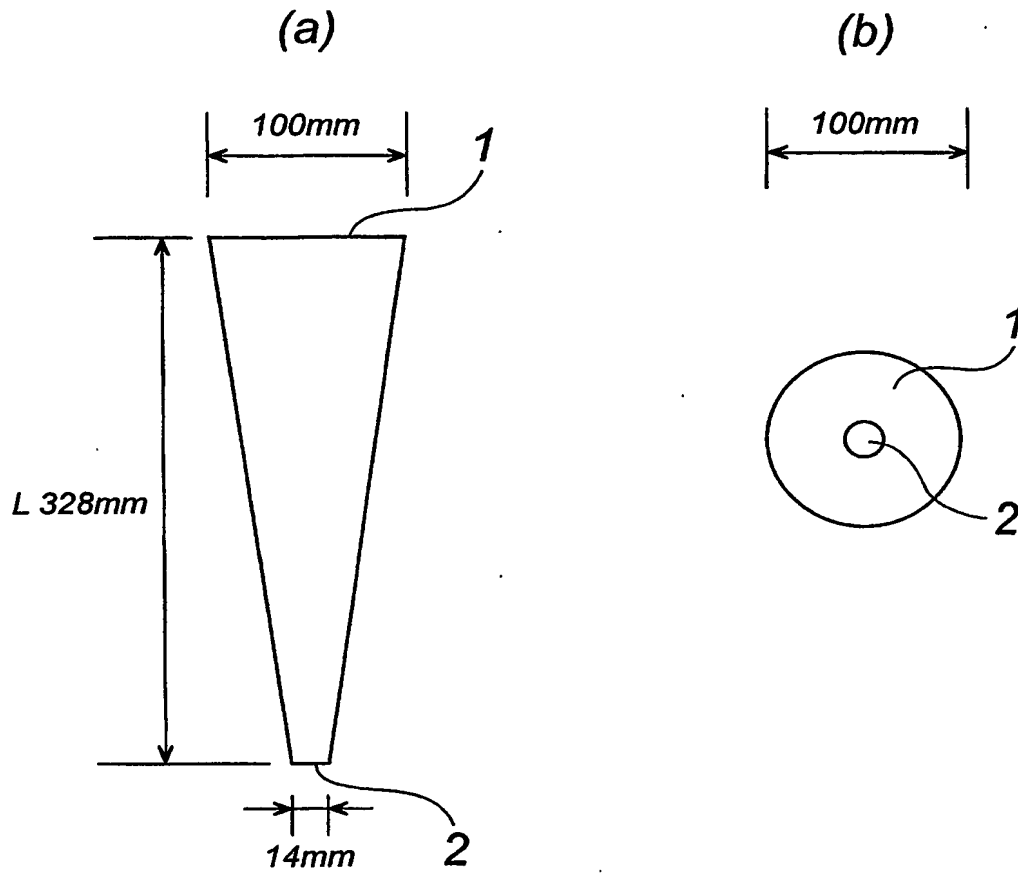
【符号の説明】

1…上部投入開口

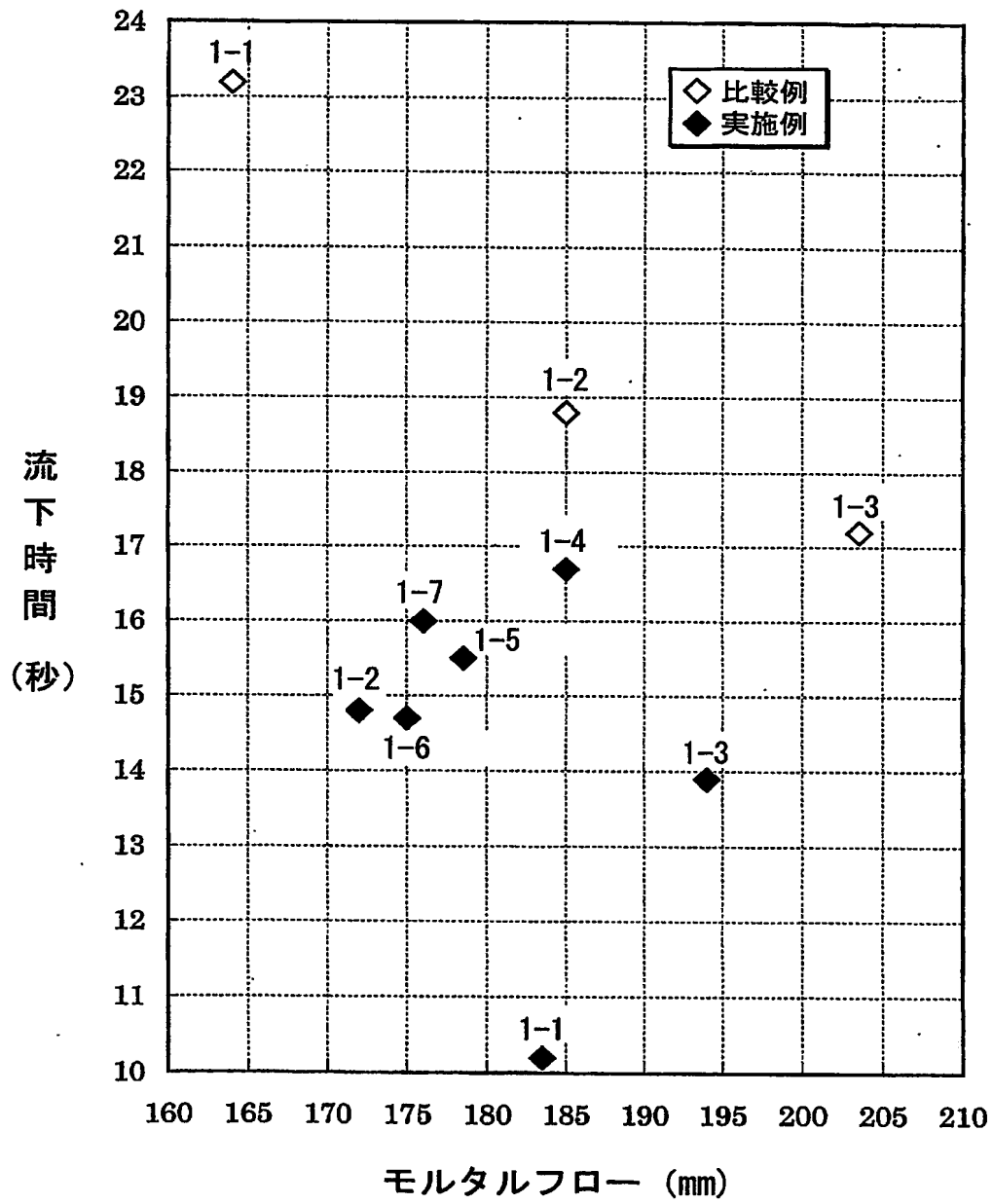
2…下部排出開口

【書類名】 図面

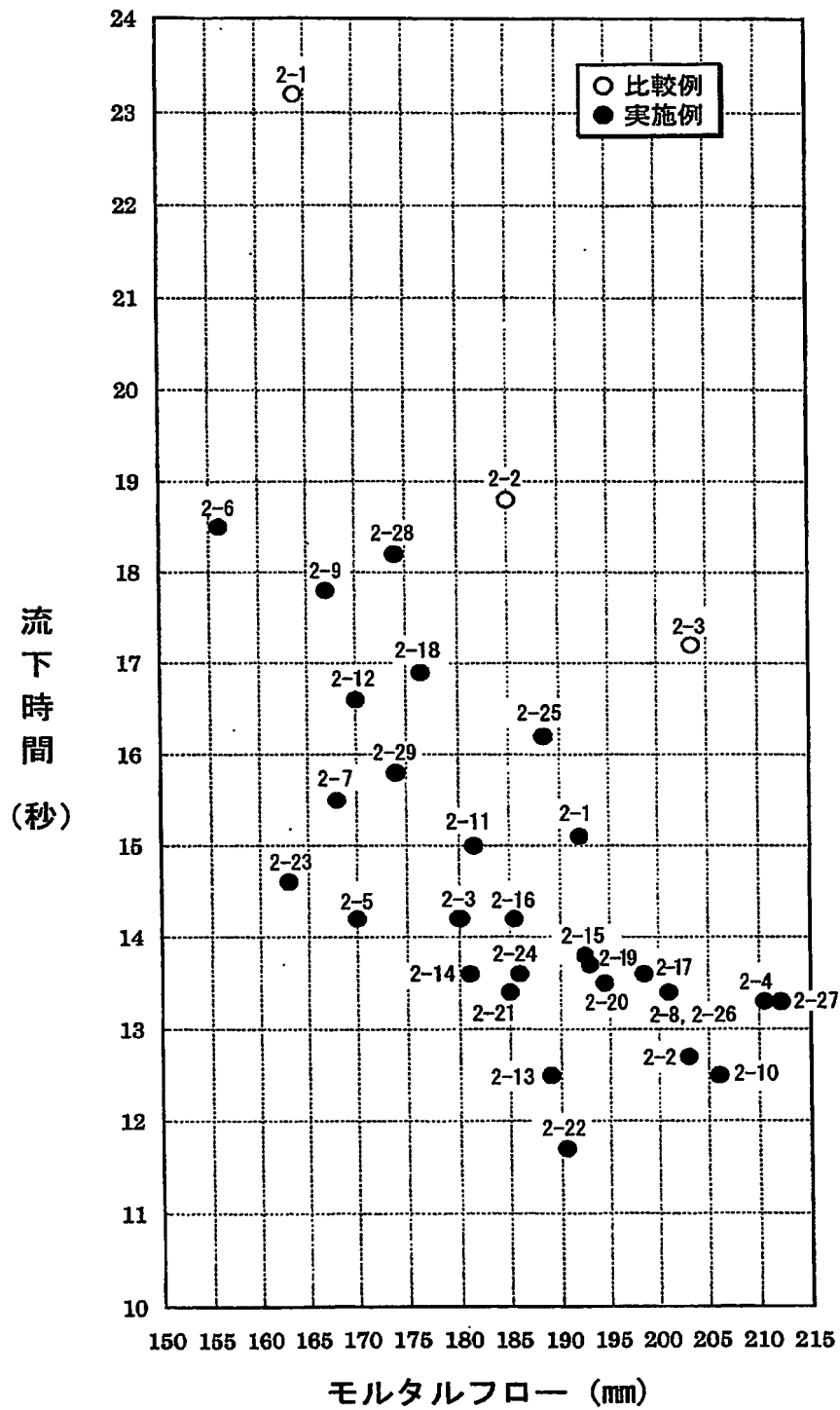
【図 1】



【図2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 水硬性組成物、例えば水と水硬性粉体とのスラリーからなる水硬性組成物に対して、優れた粘性低減効果を示し、水溶液として用いた場合の作業性も良好な水硬性組成物用添加剤を提供する。

【解決手段】 特定のアルキルエーテル基を有するアルキルエーテルリン酸モノエステル又はその塩（モノエステル体）と、特定のアルキルエーテル基を有するアルキルエーテルリン酸ジエステル又はその塩（ジエステル体）とを、モノエステル体／（モノエステル体＋ジエステル体）＝0.4～0.95の重量比（ジエステル体にはピロ体を含む）で含有する水硬性組成物用添加剤。

【選択図】 なし

額 2 0 0 3 - 0 1 4 8 1 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 0 9 1 8]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区日本橋茅場町 1 丁目 1 4 番 1 0 号

氏 名

花王株式会社